Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

URS OSTWALT

aus Solothurn

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

URS OSTWALT

aus Solothurn

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1939

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Bürki* und Dr. *A. L. Bernoulli.*

Basel, den 27. Oktober 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII,
Fasciculus Primus, 1939.

MEINEM SCHWAGER
HERRN DR. MED. DENT. J. MÜLLER IN FRIBOURG
IN DANKBARKEIT

Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit.

Die verschiedenen photographischen Entwickler unterscheiden sich voneinander vornehmlich durch die Geschwindigkeit, mit der sie das latente Bild hervorrufen. Allgemein lässt sich sagen, dass eine Erhöhung des Alkaligehaltes auch die Geschwindigkeit erhöht. Brenzkatechin z. B. gibt mit Pottasche einen langsamen, mit Natriumhydroxyd einen sehr rapiden Hervorrufer. Es scheint also zwischen dem Alkaligehalt, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration, und der Entwicklungsgeschwindigkeit ein enger Zusammenhang zu bestehen. Die vorliegende Arbeit setzt sich zur Aufgabe, diesen Zusammenhang zu studieren.

Experimentelle Hilfsmittel.

A. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

a) Apparatur. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wurde nach der potentiometrischen Methode durchgeführt. Als Instrument zur Spannungsmessung diente uns ein von *Hartmann & Braun A.G.* (Frankfurt a/Main) hergestellter Kompensationsapparat, das „Pehawi", dessen Schaltung aus dem beigegebenen Schema hervorgeht (Fig. 1). Fig. 2 zeigt die Aussenansicht von oben[1]).

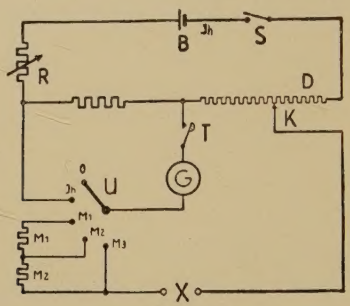


Fig. 1.

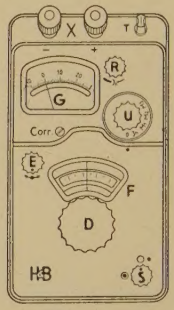


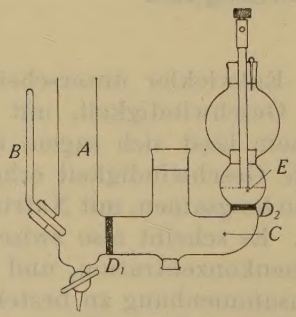
Fig. 2.

Das Instrument besitzt ein sehr empfindliches Zeigergalvanometer und erlaubt sowohl eine Ablesung des Potentials in Millivolt (MV), als auch, auf besonders abdeckbaren, für eine Temperatur von 18° C geeichten Skalen, direkt des p_H für Wasserstoff- und Chinhydronelektrode; eine mitgelieferte Tabelle erlaubt die Korrektur für andere Temperaturen.

Die Gegenspannung wird von einer Taschenlampenbatterie erzeugt. Wir haben dieses Instrument mit einem Potentiometer von *A. Schwanefeldt & Co.* (Stützerbach/Th.) verglichen und eine einwandfreie Übereinstimmung sowohl der MV- wie der p_H-Werte gefunden.

b) Messelektroden. Alle Messungen wurden gegen die gesättigte Kalomelelektrode durchgeführt.

1) Wasserstoff- und Chinhydronelektrode. Für die Messungen mit diesen beiden Elektroden stand uns ein kleines, handliches Gerät (ebenfalls von *H. & B.*) zur Verfügung, das Messungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen erlaubt. Anordnung und Arbeitsweise gehen aus der beigegebenen schematischen Zeichnung hervor (Fig. 3).



A. Gefäss zur Aufnahme der Messflüssigkeit und der Elektroden.
B. Thermometer.
C. Gesättigte KCl-Lösung.
D. (1,2) Diaphragmen.
E. Gesättigte Kalomelelektrode.

Fig. 3.

[1]) Gebrauchsanweisung *H. & B.* GA 681 f.

2) Antimonelektrode. Die von *H. & B.* angegebene Anordnung[1]) wurde etwas abgeändert. Es erwies sich als zweckmässig, statt Luft durch die Messflüssigkeit zu pumpen, sie mit einer möglichst konstant eingestellten Wasserstrahlpumpe durchzusaugen; auch vergrösserten wir die Kaliumchlorid-Brücke, wodurch wir die Kalomel-Stift-Elektrode und das Gefäss mit der Messflüssigkeit getrennt eintauchen und auf diese Weise rascher arbeiten konnten. Dieser Anordnung entspricht die schematische Zeichnung Fig. 4.

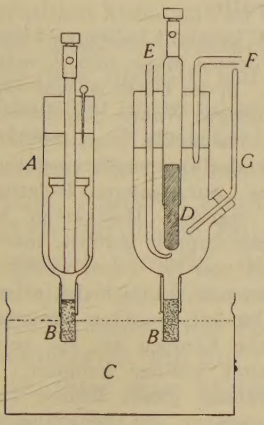


Fig. 4.

A. Ges. Kalomelelektrode.
B. Poröse Tonstifte.
C. Ges. KCl-Brücke.
D. Antimon-Stabelektrode.
E. Eintritt der Luft.
F. zur Saugpumpe.
G. Thermometer.

Die angesogene Luft passierte vor dem Eintritt in das Messgefäss einen mit Natronkalk beschickten Glasturm zur Absorption des Kohlendioxyds.

3) Glaselektrode. Die von uns verwendeten Glaselektroden sind aus dem Jenaer-Glas 4073 III hergestellt. Dieses Glas zeigt ähnliche Eigenschaften wie das von *Mac Innes* und *Dole*[2]) angegebene, das sich unter der Bezeichnung „Corning 015" im Handel befindet.

Da diese Elektroden einen sehr hohen inneren Widerstand haben, lässt sich die Messung nur mit einem sehr empfindlichen Spiegelgalvanometer durchführen. Wir arbeiteten nach der von *H. & B.* angegebenen Messanordnung mit dem kleinen Spiegelgalvanometer „Mirrawi-p_H", dessen Empfindlichkeit für 1 mm Lichtzeigerausschlag bei 1,5 m Skalenabstand ca. 10^{-10} Amp. beträgt[3]).

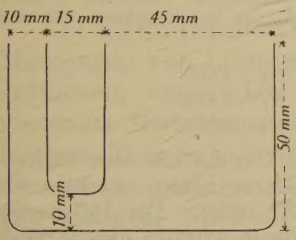


Fig. 5.

Zur Aufnahme der Messflüssigkeit stellten wir uns ein kleines Glasgefäss her, dessen Bau Fig. 5 zeigt. Diese Anordnung erlaubt mit kleinen Flüssigkeitsmengen ein rasches und sicheres Arbeiten. Als Ableitungsflüssigkeit verwendeten wir mit Chinhydron gesättigte 0,1-n. HCl, mit der die Kugel der Glaselektrode bis zum Halsansatz gefüllt wurde, und in die ein blankes Platinblech eintauchte.

4) Indikatoren. Um einen Überblick für das richtige Arbeiten unserer Elektroden zu bekommen, zogen wir zum Vergleich p_H-Bestimmungen mit Indikatoren zu Hilfe. Zu diesem Zweck verwendeten wir hauptsächlich den „B.D.H. Universal Indicator", teilweise auch das Universal-Indikator-Papier „*Merck*" (Nr. 9525).

B. Belichtung der Probestreifen und Sensitometrie.

a) Lichtquelle. Zur Belichtung wurde die von *Bürki* und *Pfrunder*[4]) angegebene Einrichtung verwendet. Der Abstand der Probestreifen wurde so reguliert, dass wir

[1]) Gebrauchsanweisung *H. & B.* GA 681 f.
[2]) *Mac Innes* und *Dole*, Soc. **52**, 29 (1930).
[3]) Gebrauchsanweisung l. c. [4]) Helv. **13**, 238 (1930).

bei einer Belichtung von 1 Minute den gleichen Schwellenwert erhielten wie mit einer *Hefner*-Kerze in 1 m Abstand.

b) Graukeil. Als Keil wurde ein *Eder-Hecht*-Graukeil (Herlango, Wien) mit einer Keilkonstanten von 0,4 verwendet.

c) Als Densograph zur Bestimmung der Gradation gebrauchten wir einen Apparat nach *Goldberg*[1]).

C. Temperaturkontrolle.

Um die Temperatur möglichst genau bei 18° C konstant halten zu können, bauten wir uns für die warme Sommerzeit einen Kasten, dessen Masse und Konstruktion aus der beigegebenen Zeichnung ersichtlich sind (Fig. 6). In der Decke ist eine aus Zinkblech verfertigte Wanne eingelassen, die, mit Eis beschickt, eine vollkommen genügende Temperatureinstellung ermöglichte. Zur besseren Isolation sind die aus starkem Holzkarton bestehenden Wände doppelt geführt, mit einem Abstand von ca. 1 cm, wodurch eine gut isolierende Luftschicht erhalten wird. Im Inneren brachten wir zwei rote elektrische Lampen an, die einzeln eingeschaltet werden konnten. Durch die Strahlung dieser Birnen liess sich die Temperatur gut beeinflussen und ihr Licht erlaubte, durch die, in der Vorderwand eingelassenen, Glasscheiben die Beobachtung sowohl der Thermometer, wie des Entwicklungsvorganges.

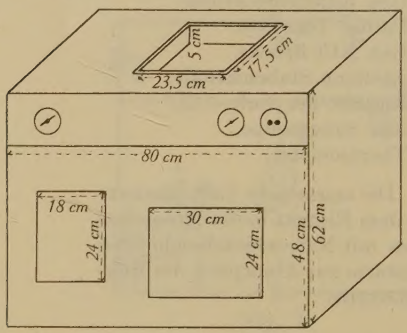


Fig. 6.

D. Aufnahmematerial.

Alle Versuche wurden auf einheitlichem Material ausgeführt, um die Vergleichbarkeit der Resultate zu garantieren, und zwar verwendeten wir den uns in liebenswürdiger Weise von der *S. A. Tellko*, Fribourg (Schweiz) zur Verfügung gestellten Rollfilm der Em. Nr. 548.

E. Chemikalien.

a) Entwicklersubstanzen. Für die vorliegende Arbeit beschränkten wir uns auf folgende drei Substanzen:

Brenzcatechin	*Schering-Kahlbaum*	Nr. 0803
Hydrochinon	*Schering-Kahlbaum*	Nr. 01816
Pyrogallol (kryst.)	*Schering-Kahlbaum*	Nr. 03366

b) Natriumsulfit wasserfrei. *Sch.-K.* Nr. 02785. Um uns über den Einfluss etwa vorhandener Verunreinigungen des Natriumsulfits klar zu werden, machten wir Parallelversuche mit dem Produkt *Sch.-K.* „pro analysi" Nr. 02782. Die Differenzen im p_H waren jedoch derart klein, dass wir für unsere weiteren Arbeiten unbedenklich das unter b) aufgeführte Produkt verwendeten.

c) Alkalien. Für unsere Reihenversuche wurden folgende Alkalien verwendet:

Natriumcarbonat wasserfrei	pro analysi	*Sch.-K.*	Nr. 02674
Pottasche	pro analysi	*Sch.-K.*	Nr. 01974
Kaliumhydroxyd in Plätzchen	pro analysi	*Sch.-K.*	Nr. 05189
Natriumhydroxyd in Plätzchen	rein	*Merck*	Nr. 6472
Trinatriumphosphat	reinst	*Sch.-K.*	Nr. 02752

[1]) *Goldberg*, Der Aufbau d. photogr. Bildes. 2. Aufl. Halle 1925; s. a. Helv. **13**, 242 (1930).

Arbeitsmethode.

A. Prinzipielles.

Der ausserordentlich verwickelte Mechanismus des Entwicklungsvorganges, bei dem eine Unzahl von verschiedenen Faktoren mitspielen, liess es geboten erscheinen, von vorneherein möglichst viele dieser Variablen konstant zu halten und unsere Versuche mit wenigen, dafür aber möglichst einfachen Systemen durchzuführen. Wir beschränkten uns deshalb auf Entwicklerlösungen, die ein Minimum an verschiedenen notwendigen Agentien enthielten. Diese sind: Entwicklersubstanz, Natriumsulfit, Alkali. Wir verwendeten für alle Versuchsreihen die gleichen Konzentrationen und variierten nur die Alkalimenge. Dadurch konnten wir die Veränderung des p_H und in Abhängigkeit davon die Entwicklungsgeschwindigkeit studieren. Es sei noch speziell bemerkt, dass wir jeden Zusatz von Kaliumbromid oder ähnlichen „schleierverhindernden" Substanzen unterliessen. Andere Bedingungen, wie Entwicklertemperatur, Flüssigkeitsmenge, Aufnahmematerial, die auf den Entwicklungsvorgang von entscheidendem Einfluss sein können, wurden durch alle Versuchsreihen konstant gehalten.

B. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

a) mit der Wasserstoffelektrode. Die Versuche, die wir damit durchführten, ergaben keine reproduzierbaren Resultate. Schon früher hatte Prof. Dr. *Bürki* in privaten, nicht veröffentlichten Versuchen festgestellt, dass bei p_H-Bestimmungen in sulfithaltigen Entwicklerlösungen Vergiftungserscheinungen der Wasserstoffelektrode auftraten, die einwandfreie Messungen unmöglich machten. Auch andere Autoren haben diese Vergiftung festgestellt[1]).

b) Antimonelektrode. Sie wird speziell für potentiometrische Messungen von Lösungen, die Elektrodengifte (Sulfite, Cyanide usw.) enthalten, empfohlen. Deshalb schien uns ihre Verwendung das geeignete Mittel, um die beim Arbeiten mit der Wasserstoffelektrode festgestellten Schwierigkeiten zu überwinden. Allerdings muss dabei eine etwas geringere Genauigkeit mit in Kauf genommen werden. Ein weiterer Nachteil für das Arbeiten mit der Antimonelektrode ergibt sich aus ihrer starken Temperaturabhängigkeit, die z. T. grosse Korrekturen nötig macht. So stellen wir z. B. bei einem $p_H = 8$ Differenzen von 2 MV pro °C fest, bei $p_H = 12$ sogar 3,5 MV. Für Temperaturen über 18° C sind diese Werte vom abgelesenen Potential zu subtrahieren, für solche unter 18° C zu addieren.

Wir stellten uns für unsere Arbeit eine Eichkurve her, indem wir in verschiedenen Pufferlösungen, deren p_H wir vorher mit der

[1]) *Lehmann*, Die Wasserstoffionen-Messung, S. 128, Leipzig 1928; *Kordatzki*, Taschenbuch d. prakt. p_H-Messung, S. 102. 2. Aufl., München 1935.

Wasserstoff- und, soweit möglich, auch mit der Chinhydronelektrode bestimmt hatten, die Potentialeinstellung der Antimonelektrode gegen die gesättigte Kalomelelektrode bei einer Temperatur von 18° C beobachteten, und dann das p_H als Funktion des in MV abgelesenen Potentials auftrugen (Tab. 1 und Fig. 7).

Tabelle 1.

Nr.	Art der Pufferlösung	t°	H_2-Pt. Elektr. p_H	Sb-Elektrode MV
1	Borax-Borsäure-NaCl . .	18°	6,77	– 348
2	Borax-Borsäure-NaCl . .		7,13	– 367
3	Borat-HCl		7,99	– 414
4	Borat-HCl		9,02	– 470
5	Borat-NaOH		10,02	– 526
6	Borat-NaOH		10,76	– 568
7	0,01-n. NaOH		11,91	– 632
8	0,1-n. NaOH		12,98	– 747

Wie die Eichkurve zeigt, verläuft die Elektrodenfunktion in dem für unsere Messungen gebrauchten Gebiet bemerkenswert gerade und ergibt zwischen $p_H = 6$ und $p_H =$ ca. 12 für eine p_H-Einheit, d. h. für die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz, eine Potentialänderung von 55,25 MV.

Leider mussten wir im Laufe unserer Arbeit feststellen, dass sich auch die Antimonelektrode nicht in allen Fällen zu p_H-Messungen verwenden lässt, so z. B. in Lösungen von Oxysäuren[1]), wie wir bei der Aufnahme der Eichkurve mit Zitratpuffern beobachteten. Aber auch mehrwertige ortho-ständige Phenole ergeben Falschresultate, was besonders für unsere Untersuchungen mit Brenzcatechin und Pyrogallol ins Gewicht fiel. Einen Vergleich von Messresultaten, die mit verschiedenen Elektroden erhalten wurden, zeigt folgende Zusammenstellung:

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Lösung	p_H		
	Sb-El.	Glas-El.	B.D.H.-Indikator
100 cm³ H_2O, 2 g Hydrochinon, 4 g Na_2SO_3 wasserfrei	8,76	8,77	grünlich-blau = 8,5 – 9
100 cm³ H_2O, 2 g Brenzcatechin, 4 g Na_2SO_3 wasserfrei	9,93	8,13	grün = ca. 8

Während die Messungen bei Hydrochinon für die Antimon- und die Glaselektrode gleiche Werte liefern, ergeben sich bei Brenzkatechin ausserordentlich grosse Differenzen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Antimon mit mehrwertigen o-Phenolen unlösliche Verbindungen eingeht[2]), die sich sogar zur quantitativen Bestimmung von $Sb^{\cdots}$ eignen[3]).

[1]) *Ball, Schmidt* und *Bergstresser*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **6**, 60 (1934).

[2]) *H. Causse*, C. r. **114**, 1072 (1892); avec *Bayard*, C. r. **115**, 507 (1892).

[3]) *R. Duckert*, Helv. **20**, 362 (1937); *P. Wenger, R. Duckert, Cl. P. Blancpain*. Helv. **20**, 1427 (1937).

c) Glaselektrode. Da die Wasserstoffelektrode in Lösungen mit Sulfitgehalt, die Antimonelektrode in Lösungen von Brenzcatechin und Pyrogallol versagte, waren wir auf die Verwendung der Glaselektrode angewiesen.

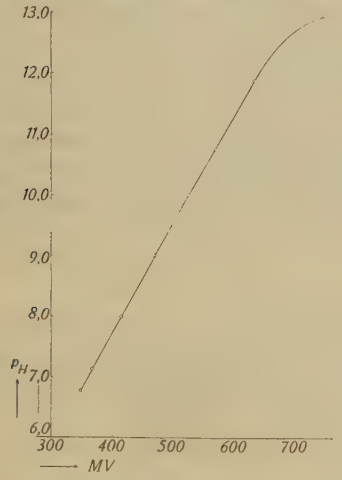


Fig. 7.
Eichkurve zur Antimonelektrode
t = 18° C.

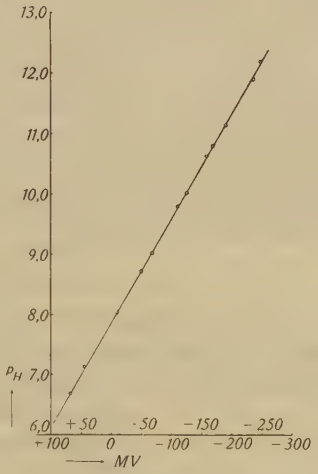


Fig. 8.
Eichkurve zur Glaselektrode
○ erste Aufnahme □ spätere Punkte
t = 18° C 1 p_H = 57,625 MV.

Die Potentialeinstellung ist eine sehr rasche, was die Glaselektrode zu einem geeigneten Instrument für Reihenversuche macht. Für unsere Versuche schlugen wir wieder den Weg über eine Eichkurve ein, die wir für den in Frage stehenden Bereich durch eine grössere Anzahl von Punkten festlegten. Dies geschah wiederum so, dass die MV-Einstellungen für eine Reihe von Pufferlösungen mit genau bekanntem p_H notiert, und dann das p_H als Funktion des Potentials aufgetragen wurde. Tab. 3 zeigt die Zusammenstellung der so erhaltenen Werte, Fig. 8, die danach gezeichnete Eichkurve.

Tabelle 3.

Nr.	Art der Pufferlösung	Wasserstoff-Elektrode p_H	t°	Glas-Elektrode MV
VI.	Borax-Borsäure-NaCl	6,68	18°	+ 68
VII.	Borat-HCl	8,03		− 9
VIII.	Borax-Borsäure-NaCl	8,72		− 49
IX.	Borat-NaOH	9,80		− 110
X.	Borat-NaOH	10,63		− 158
XI.	Borat-NaOH	11,14		− 185
XII.	Borat-NaOH	11.91		− 231
VIa.	Borax-Borsäure-NaCl	7,13		+ 45
VIIIa.	Borat-HCl	9,02		− 67
IXa.	Borat-NaOH	10,02		− 125
Xa.	Borat-NaOH	10,80		− 168
XIIa.	Borat-NaOH	12,20		− 247

Nach jeder Messung wurde die Elektrode erst mit gewöhnlichem, dann mit dest. Wasser gründlich abgespült und bei Nichtgebrauch in reinem destilliertem Wasser aufbewahrt.

d) Messgenauigkeit. Da bei allen alkalischen Entwicklerlösungen die Gefahr besteht, dass sie ihr p_H durch Oxydation und durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft ändern, ist es illusorisch, eine übertrieben grosse Messgenauigkeit anzustreben. Wir begnügten uns deshalb mit einer Genauigkeit von $p_H \pm 0{,}05$. Die Fehlergrenzen für die Wasserstoffelektrode wurden enger festgelegt, da wir diese Elektrode nur für die Bestimmung des p_H der Pufferlösungen verwendeten. Die hierfür angegebenen Resultate verstehen sich zu $p_H \pm 0{,}02$, was der Schätzungsgenauigkeit für die MV-Skala des Pehawi entspricht.

C. Entwicklerlösungen und Entwicklung.

a) Grundrezept. Alle für die Entwicklungsversuche verwendeten Entwicklerlösungen enthielten die Entwicklersubstanz und Natriumsulfit in konstanter Konzentration nach folgendem Schema:

X (Entw. Subst.)	= 0,1 Mol
Na_2SO_3 wasserfrei	= 22,3 g = 0,2 Mol
Dest. Wasser	= 500 cm³

Als „Lösung 1" wurde jeweils eine Lösung von obiger Zusammensetzung in doppelter Konzentration angesetzt.

Als „X" wurden verwendet: Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol.

b) Lösungen der Alkalien. Von den Alkalicarbonaten stellten wir uns 10-proz., von den Hydroxyden 2-proz. Lösungen her.

c) Gebrauchslösungen. Die Lösungen für die Entwicklungsversuche und die p_H-Messungen wurden immer folgendermassen zusammengestellt: 50 cm³ „Lösung 1" + eine genau bekannte Menge der Alkalilösung, + Wasser bis zu 100 cm³. Von diesen Lösungen wurden je 30 cm³ für die p_H-Bestimmung, der Rest von 70 cm³ für den Entwicklungsversuch verwendet. Auf diese Weise erreichten wir, dass bei variablem Alkaligehalt die Konzentrationen von Entwicklersubstanz und Natriumsulfit konstant blieben.

d) Entwicklung. Die Entwicklung wurde bei einem ziemlich hellen roten Licht vorgenommen, das ein einwandfreies Beobachten der ersten Bildspuren ermöglichte.

D. Entwicklungsgeschwindigkeit.

Als Mass für die Entwicklungsgeschwindigkeit nahmen wir die mit der Stoppuhr ermittelte Zeit zwischen dem Eintauchen der Probestreifen in den Entwickler und dem Erscheinen der ersten Bildspuren. Zahlenmässig ergibt sich die „Geschwindigkeit" aus dem reziproken Wert des absoluten Betrages dieser Zeit[1]). Unsere Angaben der „relativen Geschwindigkeit" beziehen sich auf die Festsetzung, dass 10 Sek. als Zeit für das Erscheinen der ersten Spuren einer Geschwindigkeit = 100 entsprechen.

[1]) *A. Hübl*, Die Entwicklung d. phot. Bromsilber-Platte usw., 5. Aufl., Halle 1922, S. 33.

Versuchsergebnisse.

Es folgen zunächst die tabellarisch zusammengestellten Versuchsresultate. Zu diesen Tabellen sind folgende Bemerkungen zu machen: Jeweils am Kopf der Zusammenstellung sind die Entwicklersubstanz und das Alkali angegeben. Die Kolonne unter „Glaselektrode" enthält links die mit dieser Elektrode gemessenen Potentialdifferenzen und daneben die aus der Eichkurve bestimmten p_H-Werte (Fig. 8). (Aus dieser Eichkurve lassen sich auch die Daten für die Berechnung der p_H-Werte gewinnen. Sie ergeben für die p_H-Einheit eine Potentialdifferenz von 57,625 MV.) Die Zahl für die „ersten Spuren" ist in Sekunden angegeben, diejenige unter „Entwicklungszeit" bezieht sich auf die sog. *Watkins*'schen Entwicklungsfaktoren, auf die wir später zurückkommen.

Tabelle 4.
Hydrochinon-Na_2CO_3.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0	– 52,5	8,78	420	sec. × 5	2,4	88	74
2	0,1	– 72,5	9,12	238		4,2	90	82
3	0,3	– 92	9,47	133		7,5	90	86
4	0,5	– 103	9,66	93		10,75	92	90
5	0,7	– 109	9,76	76,5		13,1	88	92
6	1,0	– 116	9,88	56,5		17,7	88	90
7	3,0	– 133	10,18	33,5		29,9	88	90
8	5,0	– 143	10,35	24,5		41,0	86	86
9	10,0	– 153	10,525	14		71,4	86	86

Tabelle 5.
Hydrochinon-K_2CO_3.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0	– 54	8,81	420	sec. × 5	2,4	88	74
2	0,1	– 76	9,19	270		3,7	92	92
3	0,5	– 108	9,74	111		9	90	92
4	1,0	– 122	9,99	70		14,3	90	90
5	3,0	– 137	10,25	38		26,3	94	92
6	5,0	– 152	10,51	20		50	88	90
7	10,0	– 164	10,72	12,6		79,5	88	88

Tabelle 6.
Hydrochinon-KOH.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,1	− 94	9,50	178	sec. × 5	5.6	88	86
2	0,3	−124	10,02	65		15.2	90	90
3	0.5	−133	10.18	48		20,8	90	90
4	0,75	−162	10,68	26.5		37.8	86	86
5	1,0	−181	11,01	17.4		57.6	88	84

Tabelle 7.
Hydrochinon-NaOH.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,1	−108	9,74	113	sec. × 5	8,85	80	80
2	0,25	−127	10,07	56		17,8	90	86
3	0,5	−160	10,65	27		37	90	86
4	1,0	−207	11,46	9,6		104	80	78

Tabelle 8.
Brenzcatechin-Na_2CO_3.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0	− 18	8,18	1200	sec. × 10	0.83	86	92
2	0,1	− 31	8,41	625		1,6	88	90
3	0.2	− 42	8.60	300		3.33	86	86
4	0,3	− 49	8,72	170		5,9	92	92
5	0,4	− 57	8.86	105		9,5	90	90
6	0,5	− 62	8,94	87		11,5	92	92
7	0,6	− 66	9,01	65		15,4	90	80
8	0,7	− 69	9,07	55		18,2		
9	1,0	− 82	9.29	39		25,7	92	94
10	2,0	− 99	9,59	27		37,1	94	92
11	3,0	−112	9.82	21		47,7	92	92
12	4,0	−117	9,90	19		52,6	90	90
13	5,0	−121	9,97	18		55,5	92	94
14	6,0	−124	10,02	17		58,8	90	90
15	10,0	−132	10.16	14		71,4	88	90

Tabelle 9.

Brenzcatechin-K_2CO_3.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,1	− 31	8,41	615	sec.×10	1,6	86	76
2	0,3	− 46	8,67	180		5,5	88	78
3	0,5	− 57	8,86	100		10	88	80
4	0,7	− 66	9,01	70		14,3	86	78
5	1,0	− 77	9,20	51		19,6	90	90
6	2,0	− 95	9,52	35		28,6	92	92
7	3,0	−108	9,74	28		35,7	90	92
8	4,0	−117	9,90	23		43,5	88	90
9	5,0	−124	10,02	19		52,6	90	90
10	10,0	−144	10,37	10,5		95,2	92	92

Tabelle 10.

Brenzcatechin-NaOH.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,1	− 51	8,75	164,4	sec.×10	5,9	90	86
2	0,3	− 83	9,31	43,8		23,3	90	90
3	0,5	−110	9,78	21		47,6	90	90
4	0,75	−157	10,59	9		111,1	88	86

Tabelle 11.

Brenzcatechin-KOH.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,1	− 52	8,77	203	sec.×10	4,9	94	90
2	0,3	− 80	9,26	75		13,2	92	90
3	0,4	− 87,5	9,39	55		18,2	92	94
4	0,5	− 97	9,55	38,5		26	92	94
5	0,75	−120	9,95	22		45,5	90	88
6	1,0	−141	10,32	12		83,3	90	88

Tabelle 12.

Pyrogallol-Na_2CO_3.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″ = 100	Kontrolle	Probe
1	0,1	– 11	8,06	124	sec. × 8	8,1	84	92
2	0,3	– 27	8,34	68,2		14,7	90	92
3	0,5	– 42	8,60	40,6		24,7	84	90
4	1,0	– 55	8,82	26,2		38,2	88	84
5	3,0	– 82	9,29	13,4		74,8	86	88
6	5,0	– 108	9,74	8,4		122	88	86

Tabelle 13.

Pyrogallol-K_2CO_3.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″ = 100	Kontrolle	Probe
1	0	0	7,87	160	sec. × 8	6,25	88	88
2	0,1	– 11	8,06	128		7,8	90	86
3	0,5	– 34	8,46	54		17,5	90	86
4	1,0	– 53	8,78	28		35,7	88	86
5	2 g	– 75	9,17	15,4		65	88	86
6	3 g	– 88	9,40	10,6		94,4	90	84
7	5 g	– 107	9,72	7,6		132	86	82

Tabelle 14.

Pyrogallol-KOH.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″ = 100	Kontrolle	Probe
1	0,1	– 16	8,15	102	sec. × 8	9,8	88	88
2	0,3	– 44	8,63	40		25	90	86
3	0,5	– 61	8,93	22		45,5	86	84
4	0,75	– 85	9,35	11,6		86,2	90	86
5	1,0	– 102	9,64	7,6		132	84	84

Tabelle 15.
Pyrogallol-NaOH.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,1	− 25	8,30	77,4	sec. × 8	12,9	80	80
2	0,3	− 56	8,84	27,4		36,5	90	80
3	0,5	− 80	9,26	13,6		73,5	84	86
4	0,7	−112	9,82	7,4		135,1	82	84
5	1,0	−157	10,59	4,6		217,5	86	82

Tabelle 16.
Pyrogallol-Na_3PO_4+12 H_2O.

Versuchs-Nr.	g Alkali in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0,5	− 17	8,17	100	sec. × 8	10	86	84
2	3,0	− 55	8,82	34,4		29,1	94	92
3	5,0	− 80	9,26	20		50	86	88
4	7,5	−110	9,78	11		91	92	86
5	10,0	−132	10,16	8		125	90	88

Tabelle 17.
Pyrogallol+Zusatz von K-metabisulfit.

Versuchs-Nr.	g K-metabisulfit in 100 cm³	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H.⁰	
		M.V.	p_H	Erste Spur sec.	Entw.-Zeit	Relat. Geschw. 10″=100	Kontrolle	Probe
1	0	0	7,87	160	sec. × 8	6,25		
2	0,2	+ 23	7,47	320		3,1	84	80
3	0,5	+ 37	7,23	660		1,5	84	78

Die Zusammenhänge, die sich aus diesem Zahlenmaterial ergeben, sind in den folgenden Figuren graphisch dargestellt, und zwar wurde die Entwicklungsgeschwindigkeit als Funktion des p_H aufgetragen.

Die Kurven für die verschiedenen Alkalien sind für jede Entwicklersubstanz in einer Figur zusammengefasst; sie ergeben eine Bestätigung der eingangs ausgesprochenen Vermutung, dass nämlich zwischen der Entwicklungsgeschwindigkeit und dem p_H einer

Entwicklerlösung ein enger Zusammenhang bestehe. Dabei fällt der im allgemeinen gleiche Charakter aller dieser Kurven auf. Anfänglich nimmt die Entwicklungsgeschwindigkeit mit steigendem p_H nur langsam zu, um dann aber linear anzusteigen, und zwar bei den

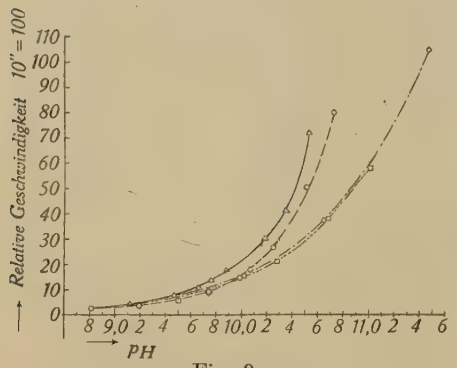


Fig. 9.
Hydrochinon.
○ K_2CO_3 △ Na_2CO_3 □ KOH ◇ NaOH.

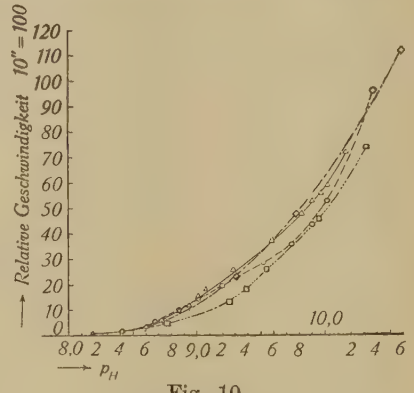


Fig. 10.
Brenzcatechin.
○ K_2CO_3 △ Na_2CO_3 □ KOH ◇ NaOH.

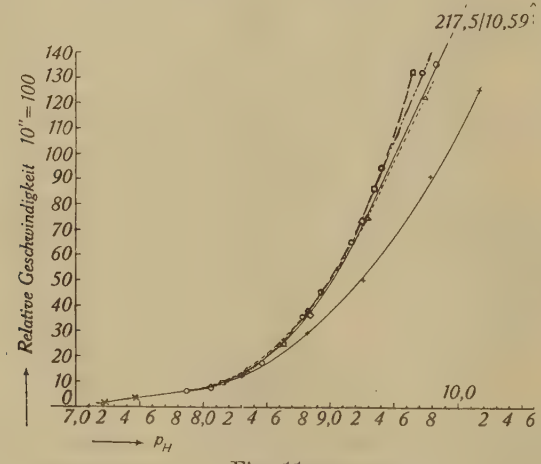


Fig. 11.
Pyrogallol.
○ K_2CO_3 △ Na_2CO_3 □ KOH
◇ NaOH • $Na_3PO_4+12\,H_2O$ × K-metabisulfit.

Alkalihydroxyden allgemein, bei den Carbonaten jedoch nur bei Brenzcatechin und Pyrogallol, während Hydrochinon hier nicht so ausgeprägte Resultate zeigt. So scheinen auch hier wieder die beiden erstgenannten Substanzen, wie schon bei den Untersuchungen über die Antimonelektrode, eine Gruppe für sich zu bilden, wobei wahr-

scheinlich wiederum die Ortho-Stellung der OH-Gruppen von Bedeutung ist. Das lineare Stück der RG/p_H-Kurven dürfte auch den Bereich darstellen, in welchem die „*Watkins*'schen Entwicklungsfaktoren" (mit welchen die Entwicklungszeit durch Multiplizieren mit der Zeit der ersten Spuren erhalten wird) Gültigkeit besitzen[1]).

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, sind in den beiden letzten Kolonnen der Tabellen 4—17 die Schwellenwerte in E.-H.^{0} aufgeführt, wobei die unter „Probe" genannten Zahlen die nach dem Faktor entwickelten Resultate darstellen, während die unter „Kontrolle" genannten Werte durch Entwicklung eines jeweils gleichzeitig belichteten Streifens in einem Entwickler folgender Zusammensetzung erhalten wurden: Lösung 1 Wasser 500 cm^3, Brenzcatechin 10 g, Natriumsulfit wasserfrei 20 g. Lösung 2, Wasser 500 cm^3, Pottasche 75 g. Zum Gebrauch werden 1 Teil Lösung 1 und 1 Teil Lösung 2 gemischt und mit 1 Teil Wasser verdünnt. Der Entwicklungsfaktor für diesen Hervorrufer ist 10.

Eine weitere interessante Feststellung erlauben die Figg. 12, 13, 14 und 15, in welchen die Resultate nach Alkalien geordnet dargestellt sind. Hier zeigt sich, dass bei allen Alkalien für gleiches

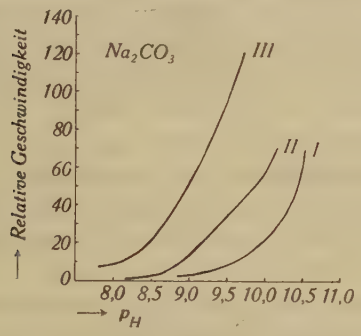


Fig. 12.

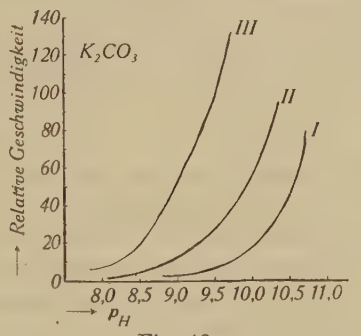


Fig. 13.

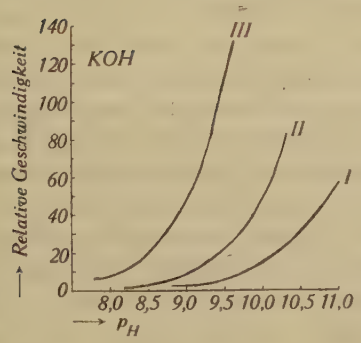


Fig. 14.

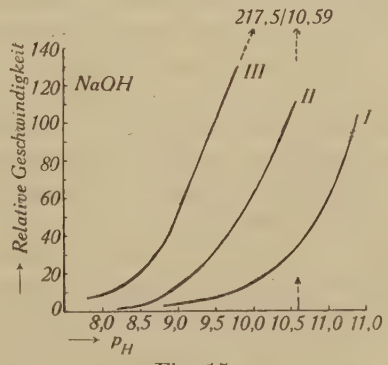


Fig. 15.

p_H die Entwicklungsgeschwindigkeiten der drei untersuchten Substanzen immer in derselben Reihenfolge erscheinen, und zwar Hydrochinon (I), Brenzcatechin (II), Pyrogallol (III). Die gleiche Reihen-

[1]) *Hübl*, l. c. 39.

folge zeigen auch die Dissoziationskonstanten der genannten Substanzen: Hydrochinon $1{,}1 \times 10^{-10}$, Brenzcatechin $3{,}3 \times 10^{-10}$ [1]), Pyrogallol 22×10^{-10} [2]).

Der letztere Wert wurde mit den Angaben für $\Lambda_0 = 381$ und $\Lambda_c = 0{,}056$ nach der Formel

$$\varkappa = \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_0 [\Lambda_0 - \Lambda_c]}$$

berechnet. Leider ist der Wert dadurch nicht sicher. Jedenfalls zeigt es sich, dass die oben angeführte Reihenfolge trotzdem bestehen bleibt. Wir können aus diesen Zahlen den Schluss ziehen, dass von verschiedenen Entwicklersubstanzen diejenige, bei gleichem p_H, die grössere Entwicklungsgeschwindigkeit zeigen wird, deren Dissoziationskonstante den höheren Wert besitzt.

Als weitere wichtige Erscheinung können wir feststellen, dass alle drei untersuchten Substanzen bereits in Lösungen entwickeln, die nur die Entwicklersubstanz und Natriumsulfit enthalten, also ohne jeden Zusatz von Alkali. Dieses Verhalten wurde schon früher zur Unterscheidung von Silberchlorid- und Silberbromidschichten angegeben[3]), wobei letztere „selbst nach halbstündigem Entwickeln noch keine Bildspuren zeigen" sollten[4]). Unsere Versuche, die mit einer hochempfindlichen Silberbromidschicht unternommen wurden, zeigen, dass diese Feststellungen in dieser Form nicht haltbar sind.

Auffällig bei dieser Erscheinung ist das relativ hohe p_H der Lösungen, was auf die hydrolytische Spaltung des Natriumsulfit zurückgeführt werden muss. Dadurch wird die Bildung von Phenolaten ermöglicht, deren dissoziierter Anteil ja letzten Endes für die Entwicklung massgebend ist.

Die Eigenschaft, auch ohne Zusatz von Alkali zu entwickeln, führte uns dazu, mit Pyrogallol-Sulfit, dessen relative Entwicklungsgeschwindigkeit mit 6,25 nicht zu ungünstig ist, einige weitere Untersuchungen in anderer Richtung zu unternehmen.

Es ist bekannt, dass die modernen „Feinkornentwickler" meistens ein relativ niedriges p_H besitzen[5]), wodurch die Entwicklung so stark verzögert wird, dass eine bequeme Kontrolle der Hervorrufung möglich wird. In einer früheren Arbeit[6]) wurde gezeigt, dass „Pyrosulfit" sich unter bestimmten Bedingungen gut zur Erreichung feinkörniger Bilder eignet. Wir untersuchten nun weiter den Einfluss der Entwicklertemperatur auf die Geschwindigkeit und die Gradation. Für diese Versuche wurde der Sulfitgehalt verdoppelt, um eine bessere Haltbarkeit der Lösung zu erzielen. Das p_H der

[1]) *Landolt-Börnstein*, Phys. Tab., 5. Aufl. (1923), 1139, 1142.

[2]) Intern. Critical Tables VI. 273 (1929).

[3]) *Lumière* und *Seyewetz*, *Eder*'s Jahrbuch 1911, 506.

[4]) *Stenger*, in: *Vogel*, Handbuch d. Photogr., „Die Kopierverfahren", S. 18.

[5]) *Stenger* und *Mutter*, IX. Congrès Int. de Photogr. Paris 1935, S. 396 ff. oder z. B. nach *Windisch*, W. 665 ($p_H = 7{,}12$, eigene Messung).

[6]) *Ostwalt*, Camera 1937/38, Heft 6.

Lösung beträgt 8,13. Fig. 16 zeigt die Zeit der ersten Spuren als Funktion der Temperatur. Daneben zeigt Fig. 17, dass mit steigender Temperatur auch $\gamma\infty$ wächst. Dies dürfte seinen Grund einerseits in der silberbromidlösenden Eigenschaft der Pyrosulfit-Lösung, anderseits in ihrer gerbenden Wirkung auf die Gelatine haben.

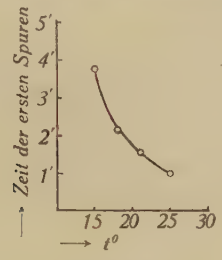


Fig. 16.

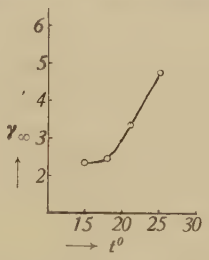


Fig. 17.

Die gerbenden Eigenschaften von Pyrogallol können noch verstärkt werden durch Verwendung von Trinatriumphosphat[1]) als Alkali, wodurch man einen mit hohem p_H relativ langsam arbeitenden Entwickler erhält (s. Fig. 11).

Zusammenfassung.

p_H-Messungen in photographischen Entwicklern, ausgeführt mit der Wasserstoff-, der Antimon- und der Glaselektrode, führten zu folgenden Feststellungen:

1. Die Wasserstoffelektrode gibt in sulfithaltigen Lösungen infolge von Vergiftungserscheinungen keine sicheren Resultate.

2. Die Antimonelektrode ist ungeeignet zur Messung in Lösungen von Oxysäuren. Lösungen von mehrwertigen o-Oxyphenolen geben (durch Bildung unlöslicher Antimonverbindungen) unrichtige Resultate.

3. Diese Schwierigkeiten lassen sich mit der Glaselektrode vermeiden. Die Eichkurve zeigt einen linearen Anstieg bis zu $p_H = 12$.

Für die von uns untersuchten drei Entwicklersubstanzen: Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol, ergeben sich folgende Schlüsse:

4. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des p_H, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration.

5. Die verschiedenen Alkalien können einander, bei gleichem p_H, vertreten. Dies gilt bei Brenzcatechin und Pyrogallol allgemein, bei Hydrochinon mit der Einschränkung, dass sich die Hydroxyde einerseits, die Carbonate anderseits untereinander ersetzen können.

6. Trinatriumphosphat ergibt infolge seiner die Gelatine gerbenden Eigenschaften langsamer arbeitende Entwickler.

[1]) *H. Staude* in: Fortschritte der Photogr., 5. Bd. d. Ergebnisse der angew. physikal. Chemie, S. 120 (Leipzig 1938).

7. Die *Watkins*'schen Entwicklungsfaktoren bestehen in einem bestimmten p_H-Bereich zu Recht. Die bekannten Faktoren für Brenzcatechin = 10 und für Hydrochinon = 5 werden bestätigt, der Faktor für Pyrogallol wurde zu 8 bestimmt.

8. Die Entwicklungsgeschwindigkeiten bei gleichem p_H folgen der Reihe: Hydrochinon < Brenzcatechin < Pyrogallol und gehen parallel mit der Reihenfolge der Dissoziationskonstanten.

9. Alle drei Entwicklersubstanzen entwickeln bereits in sulfithaltiger Lösung ohne Alkalizusatz, was durch hydrolytische Spaltung des Natriumsulfits und Bildung von Phenolaten erklärt wird.

10. Es werden Versuche beschrieben über die Verwendung von Pyrogallol-Sulfit-Lösungen als langsame Entwickler:

a) Die Entwicklungsgeschwindigkeit wird von der Temperatur stark beeinflusst.

b) Das $\gamma\infty$ wächst mit steigender Temperatur linear.

c) Durch Zusatz von Kalium-metabisulfit wird das p_H der Lösung weiter herabgesetzt. Die relative Entwicklungsgeschwindigkeit fügt sich in das allgemeine Bild ein.

Curriculum vitae.

Ich, Maria Joseph *Urs Ostwalt*, wurde geboren am 6. März 1904 in Solothurn, als Sohn des Ignaz Joseph Ostwalt, Restaurateur in Solothurn, und dessen Gattin, Anna-Maria geb. Reuter.

Primar- und Mittelschule besuchte ich in Solothurn und erlangte im Juli 1923 das Reifezeugnis. Ins Jahr 1922 fällt der Tod meiner Mutter.

Im Herbst 1923 immatrikulierte ich mich an der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, wo ich bis zum Juli 1926 unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter anorganische Chemie und unter Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli physikalische Chemie studierte und zum Abschluss die beiden Vorexamina bestand.

Ein Aufenthalt in Paris (vom August 1926 bis April 1927), wo ich an der Faculté des Sciences immatrikuliert war, diente der gründlichen Erlernung der französischen Sprache.

Im S.-S. 1927 begann ich, wieder in Basel, unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit dem Studium der organischen Chemie, das ich im S.-W. 1930/31 mit dem Vorexamen abschloss. In die Zwischenzeit fallen zwei dreimonatige Aufenthalte in London (1927 und 1928) zur Erlernung der englischen Sprache, und im März 1929 der Tod meines Vaters, wodurch das Studium etwas unterbrochen wurde.

Im S.-S. 1931 begann ich in der Physikalisch-chemischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Bürki eine photographisch-chemische Arbeit über Desensibilisatoren, die ich im W.-S. 1931/32 durch einen fünfmonatigen Erholungsaufenthalt in Davos unterbrechen musste. Dort konnte ich für Herrn Prof. Dr. Loewy vom Schweizerischen Forschungsinstitut bis zu seiner Erkrankung Mikroanalysen ausführen.

Im S.-S. 1932 arbeitete ich wieder in Basel, musste dann aber infolge finanzieller Schwierigkeiten das Studium abbrechen und als Photograph meinen Unterhalt verdienen. Erst die hochherzige Unterstützung durch meinen Schwager, Herrn Dr. med. dent. J. Müller in Fribourg, den ich auch an dieser Stelle meiner tiefsten Dankbarkeit versichere, gab mir die Möglichkeit, im S.-S. 1937 mich von neuem zu immatrikulieren und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bürki die vorliegende Arbeit zu beginnen, die im Juni 1938 zum Abschluss kam.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten: Bernoulli, Bürki, Mme. Curie (Paris), Fichter, Geiger-Huber, Hagenbach, Mme. Ramart-Lucas (Paris), Ruggli, Rupe, Senn, Spiess, Spiro.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, allen meinen verehrten Lehrern zu danken, insbesondere Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli für sein weitgehendes Entgegenkommen und Interesse, und Herrn Prof. Dr. Fr. Bürki für die vielen Anregungen und Ratschläge. Ebenso möchte ich Herrn Dr. Rich. Kern, S.A. Tellko in Fribourg, für die liebenswürdige Überlassung des für diese Arbeit notwendigen Filmmaterials herzlich danken.